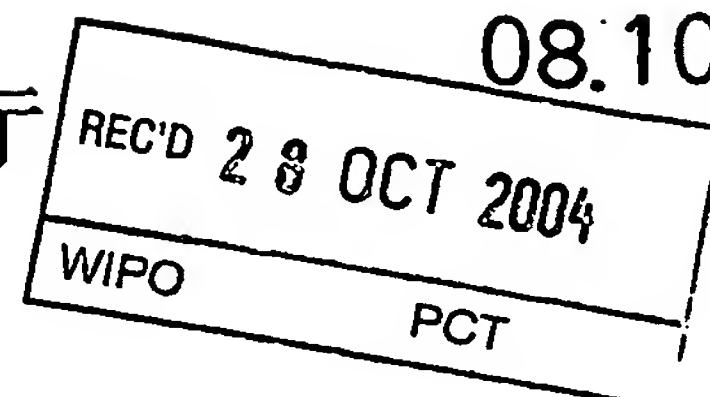


日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.10.2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2003-349740  
[ST. 10/C]: [JP2003-349740]

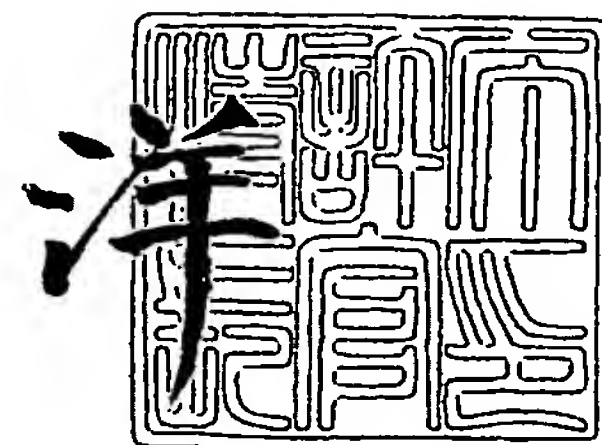
出願人  
Applicant(s): 花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 103K0195  
【提出日】 平成15年10月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07C209/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 西村 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 長谷川 祥志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 田端 修  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000918  
    【氏名又は名称】 花王株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100087642  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古谷 聡  
    【電話番号】 03(3663)7808  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100076680  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 溝部 孝彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100091845  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 持田 信二  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098408  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 義経 和昌  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 200747  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として 3 級アミンを製造する際に用いられる、3 級アミン製造用フィルム型触媒。

**【請求項 2】**

厚さが 1 0 0  $\mu$  m 以下である、請求項 1 記載のフィルム型触媒。

**【請求項 3】**

銅を含有する、請求項 1 又は 2 記載のフィルム型触媒。

**【請求項 4】**

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフィルム型触媒の存在下、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを反応させる、3 級アミンの製造方法。

**【請求項 5】**

フィルム型触媒を支持体表面に固定化させて用いる、請求項 4 記載の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 3 級アミンの製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、3 級アミン製造用フィルム型触媒、及びそれを用いた 3 級アミンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

牛脂、ヤシ油、パーム油等を原料とする脂肪族アミンは、家庭用、工業用分野において重要な中間体である。特に脂肪族 3 級アミンは、第 4 級アンモニウム塩等に誘導されて、繊維柔軟仕上げ剤、帯電防止剤、リンス基剤等、幅広い用途に利用されている。

【0 0 0 3】

従前より、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として、対応する 3 級アミン、すなわち 1 級もしくは 2 級アミンの窒素原子に結合する水素原子がアルコール由来のアルキル及び／又はアルケニル基で置換された 3 級アミンを製造する方法が知られている。その反応機構は複雑で、単なる水素化反応のみならず、アミンの付加や脱水素反応が同時に進行していると考えられている。

【0 0 0 4】

例えば、特許文献 1 には、銅－ニッケル－第 3 成分系触媒を用いて、目的とする 3 級アミンを高収率で得る方法が開示されている。しかしながらこの触媒を用いる場合でも、粉末状の触媒を使った懸濁床方式のプロセスを採用すると、反応物と触媒との混合を効果的に行うための攪拌等の技術が必要となり、また生成物を濾過によって触媒から分離しなければならぬ等、設備及び運転が複雑になるという問題があった。

【0 0 0 5】

これに対し、攪拌やガスバブリング等による触媒の混合操作を必要とせず、また触媒の濾過分離も不要なプロセスとして、固定床方式が挙げられる。

【0 0 0 6】

固定床方式で用いられる触媒の形態としては、従来からペレット状、ヌードル状、あるいはタブレット状といった成形触媒がよく知られている。触媒活性をもつ粉末状の物質を上記形態に圧縮もしくは押出し等の方法により成形加工する事で、その中に無数の細孔を有する構造となり、バルク形態と高い表面積とを両立させたものである。例えば特許文献 2 に開示されている。

【0 0 0 7】

しかしながら、本反応にこの種の成形触媒を用いて高い反応率で生成物を得ようとする、望ましくない副生物が少なからず生じる事となる。望ましくない副生物としては、原料であるアルコールの副反応により生じるワックスやアルドール縮合体の他に、1 級もしくは 2 級アミンが不均化して生じたアンモニアや 1 級もしくは 2 級アミンから副生する 3 級アミンが挙げられる。これら副生物を抑えて高選択的に実施するための技術の改良が種々行われてきたが、この反応を簡易なプロセスによって高選択的に実施することは、これまで困難であった。すなわち高い生産性と高い収率を同時に満足する事は不可能であった。

【0 0 0 8】

固定床方式で用いられる触媒の他の形態として、モノリス状の触媒が知られている。例えば、特許文献 3 には、モノリスの表面上に触媒金属を付着させた反応器が開示されている。そこでは、反応剤ガスと反応剤液体との間の水素化反応において、反応器の圧力降下が小さく、ガス及び液体の速度を大きくできるので、物質移動が従来型の固定床充填反応器よりも促進されるといった利点が、指摘されている。しかしながら、窒素原子を含む化合物の反応を意図されてはいるものの、水素化するような単純な機構による反応の場合しか明示されていない。またこれ以外に開示されている例についても、主に水素化反応等の限られた用途になっており、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として対応す

る 3 級アミンを製造するような、極めて複雑な機構を持つ反応に適用して、収率を高めるという例は、これまで全くなかった。

【特許文献 1】特公平 3-4534 号公報

【特許文献 2】特開平 6-211754 号公報

【特許文献 3】特開 2003-176255 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として、対応する 3 級アミンを簡易なプロセスにより高収率で製造する方法、及びそれに用いる触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として 3 級アミンを製造する際に用いられる、3 級アミン製造用フィルム型触媒、並びにこのフィルム型触媒の存在下、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを反応させる、3 級アミンの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の方法によれば、特別な混合操作や触媒の分離操作を必要としない簡易なプロセスにより、目的とする 3 級アミンを高収率で得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の 3 級アミンの製造法に用いられる原料のアルコールとしては、直鎖状又は分岐鎖状の、炭素数 8 ないし 36 の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールが挙げられる。具体的には、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール等や、これらの混合アルコール等、またチーグラー法によって得られるチーグラーアルコールや、オキシ法によって得られるオキソアルコール及びゲルベアルコール等が例示される。

【0013】

また、本発明の 3 級アミンの製造法に用いられる原料の 1 級もしくは 2 級アミンとしては、脂肪族 1 級もしくは 2 級アミンが挙げられ、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン等が例示される。

【0014】

これら原料となるアルコールと 1 級もしくは 2 級アミンから得られる、対応する 3 級アミンは、1 級もしくは 2 級アミンの窒素原子に結合する水素原子がアルコール由来のアルキル及び／又はアルケニル基で置換されたものである。例えばラウリルアルコールとジメチルアミンから得られる、対応する 3 級アミンは、N-ドデシル-N, N-ジメチルアミンであり、ジメチルアミンが不均化して生じたメチルアミン及びアンモニアが反応して副生する 3 級アミンの N, N-ジドデシル-N-メチルアミン及び N, N, N-トリドデシルアミンと区別される。

【0015】

本発明に用いられるフィルム型触媒とは、従来型の数 mm 程度の大きさを持つ不規則充填物タイプとは異なり、厚さ 1 mm 以下の薄いフィルム状の形態の触媒を指す。反応物及び生成物が触媒体内部を移動する過程は拡散支配であり、その距離を 1 mm 以下まで短くする事で、触媒体外部との間での物質移動を促進し、触媒体内部での中間反応物の過反応を抑制する事ができる。特に、100  $\mu$ m 以下の厚さである事が好ましく、50  $\mu$ m 以下である事がより好ましい。厚さの下限は、触媒層の強度確保及び強度面の耐久性を得るために 0.01  $\mu$ m 以上が好ましく、1  $\mu$ m 以上がより好ましい。

【0016】

フィルム型触媒の構造としては、反応器形状に応じて種々の形態のものが挙げられる。例えば、管内壁面上に形成された触媒コーティング層や、管内を複数の軸方向流通路に間仕切る薄板状に成形した触媒等が挙げられ、管状の流通式反応器に好適に用いることができる。また、槽内部に設置された開放型フィン状平板の表面に形成された触媒コーティング層等でもよく、槽型反応器の場合に好適に用いることができる。いずれの場合においても、触媒体に対する反応物の供給と触媒体からの生成物の回収が容易に起こり得る構造をとることが好ましい。また反応物の供給及び生成物の回収が起こる触媒体表面をできるだけ広く設ける事が、反応を効率よく進行させる上で望ましい。上記要件を達成するために、内径数mm～数十mmの管を束ねた集合体や、セル密度が1平方インチ当り数十～数百セルのハニカム構造体に対して、その内壁面上にフィルム型触媒を設けたもの等が、好適に用いられる。

#### 【0017】

フィルム型触媒を上記種々の構造にするためには、例えば触媒活物質そのものを成形してハニカム状の構造体とする方法があるが、薄い触媒層と高い機械的強度を両立する観点からは、フィルム型触媒を支持体表面に固定化する事が好ましい。例えば上述のように、金属その他剛性を有する管状、平板状あるいはハニカム状等の支持体表面に、触媒活物質を含むコーティング層を形成してフィルム型触媒とする方法が挙げられる。この時のコーティング方法としては、従来公知の方法を用いる事ができ、例えばスパッタ等の物理蒸着法、化学蒸着法、溶液系からの含浸法他に、バインダを使ったブレード、スプレー、ディップ、スピン、グラビア、ダイコーティング等、各種塗工法が挙げられる。

#### 【0018】

フィルム型触媒を構成する活物質としては、特に限定されるものではなく、公知のものを利用する事ができるが、一般に銅系の金属等を好適に用いることができ、銅を含有するものが更に好ましい。例えばCu単独あるいはこれにCr、Co、Ni、Fe、Mn等の遷移金属元素を加えた2成分の金属を含むものが挙げられ、CuとNiを含有するものが好ましく用いられる。更に3成分以上の金属を含むものも好ましく用いられる。またこれらをさらにシリカ、アルミナ、チタニア、ゼオライト等に担持させたもの等も用いられる。

#### 【0019】

フィルム型触媒の内部構造は、触媒体を構成する活物質の種類や触媒体の作製方法等に大きく依存するが、緻密な連続相を形成していてもよいし、多孔質であってもよい。例えば、スパッタ法や化学蒸着法等により支持体表面上に形成した薄膜である場合は緻密な連続相とする事ができ、粉状の活物質を使って湿式あるいは乾式の塗工等の方法により支持体表面上に形成した場合は多孔質とする事が可能である。

#### 【0020】

フィルム型触媒の内部には、それ単独では活物質として作用しないが、活物質を固定化してフィルム型の触媒体を形成するためのバインダを含有していてもよい。バインダとしては、活物質どうしまたは支持体表面への結着性の他に、反応環境に耐え、なおかつ反応系に悪影響しないような、耐薬品性や耐熱性等の性質を有する高分子あるいは無機化合物が挙げられる。例えば、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂、ポリ四フッ化エチレンやポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等の高分子化合物、あるいはシリカ、アルミナ等の無機化合物ゾル等が挙げられる。

#### 【0021】

フィルム型触媒を装填した反応器の形式は、従来公知のものを含めて種々のものを採用する事ができる。例えば既に上述の通り、管状の流通式反応器や、槽型反応器等が挙げられる。管状の場合、管内部のフィルム型触媒に反応物を供給しながら生成物を連続的に回収する流通方式によって、単回流通もしくは循環供給して連続あるいはバッチ式で反応を進行させる事ができる。また槽型の場合、やはり内部のフィルム型触媒に反応物を槽内部

で循環供給して、連続あるいはバッチ式で反応を進行させる事ができる。

#### 【0022】

フィルム型触媒の存在下にアルコールと1級もしくは2級アミンを反応させる条件は、反応物、生成物及び触媒の種類により異なる。反応物は気相に存在してもよいし、液相でもよい。反応系に気相が存在する場合、水素、窒素及び／又は希ガス雰囲気下で反応させる事が、触媒の活性を保つ上で好ましい。気液2相の反応系において、アルコールと1級もしくは2級アミンとがそれぞれ異なる相に存在する場合、液中へのガスバブリング等によって相間での物質移動を促進する事が望ましい。またフィルム型触媒によって径数mm以下程度の細い流通路が形成された反応場に、気液混相で反応物を供給する事により、上記物質移動促進効果を得る事もできる。系内の圧力は常圧を超えて著しく高くないことが望ましい。反応温度は触媒の種類により異なるが、150～300℃の温度で反応させる事が好ましい。また反応の過程で副生する水分を反応系外に排出する事で、反応の進行を促進し、触媒の活性を保つ事ができる。

#### 【0023】

本発明の方法により、アルコールと1級もしくは2級アミンとを原料として3級アミンを製造することで、対応する3級アミンを簡易なプロセスにより高収率で得ることが可能になる。

#### 【実施例】

#### 【0024】

以下の実施例及び比較例においては、図1に示す循環固定床型反応装置を用いた。図1において、反応塔1は、直立円管型固定床反応器で、内部に触媒が装填され、外部からの加熱によってその温度を制御できる。緩衝槽2は、液状の反応物、及び／又は生成物の混合物の貯槽であり、ポンプ3によって反応塔1との間でこれらを循環させる。導管4を通じて反応塔1の下端から反応物、及び／又は生成物の混合物と、ガス状の1級もしくは2級アミン及び水素ガスを連続的に供給し、上端から未反応物、及び／又は生成物の混合物と水素ガスを連続的に回収して、緩衝槽2に導入する。導管5を通して未反応のガス状1級もしくは2級アミン、及び水分を連続的に排出する。導管5から排出される成分中には、上記の他にアルコール、及び／又は生成3級アミンの蒸気もしくはミスト状成分等が含まれることがあり、凝縮器6にてこれらを液化させて緩衝槽2に戻し、残りのガス成分を系外に排出する。反応系内はほぼ常圧に保たれる。

#### 【0025】

製造例1：フィルム型触媒の製造

合成ゼオライトに担持させた銅－ニッケル－ルテニウム3元系の触媒活物質よりなる、フィルム型触媒を以下のように調製した。

#### 【0026】

容量1Lのフラスコに合成ゼオライトを仕込み、次いで硝酸銅と硝酸ニッケル及び塩化ルテニウムを各金属原子のモル比でCu:Ni:Ru=4:1:0.01となるように水に溶かしたものを入れ、攪拌しながら昇温した。90℃で10重量%炭酸ナトリウム水溶液をpH9～10にコントロールしながら徐々に滴下した。1時間の熟成の後、沈殿物を濾過・水洗後80℃で10時間乾燥し、600℃で3時間焼成して、粉末状の触媒活物質を得た。得られた触媒活物質中における、金属酸化物の割合は33重量%、合成ゼオライトの割合は67重量%であった。

#### 【0027】

上記触媒活物質90重量部に対して、ヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業製SP-500）10重量部をバインダとして加え、水300重量部と共にボールミル混合して塗料化した。ステンレス箔（厚さ20μm、10cm×150cm）を支持体とし、上記塗料をバーコータにより塗工後、50℃で乾燥してからロールプレス機により圧着して、厚さ20μmのフィルム型触媒を上記ステンレス箔の両面に固定化した。ステンレス箔を除いたフィルム型触媒の重量は7.5gであった。

#### 【0028】

## 比較製造例 1 : ペレット型触媒の製造

合成ゼオライトに担持させた銅-ニッケル-ルテニウム 3 元系の触媒活物質よりなる、ペレット型触媒を以下のように調製した。

## 【0029】

製造例 1 の粉末状の触媒活物質を調製する過程で得られた焼成前の粉末を、 $3\text{ mm } \phi \times 3\text{ mm}$  の円柱状に打錠成形した後、 $600^{\circ}\text{C}$  で 3 時間焼成して、ペレット型触媒を得た。このペレット型触媒の嵩密度は  $1.5\text{ g/mL}$  であった。

## 【0030】

## 実施例 1

図 1 に示す循環固定床型反応装置を用いて、ラウリルアルコールとジメチルアミンとを原料として N-ドデシル-N, N-ジメチルアミンを製造した。

## 【0031】

製造例 1 で得たフィルム型触媒の一部を波板状に折り曲げ加工し、残りの平板状のものと交互に重ねて捲回したものを、反応塔 1 の内部に装填した。フィルム型触媒の装填された部分の体積は  $170\text{ mL}$  で、反応塔 1 の軸方向に連通した、断面積  $0.1\text{ cm}^2$  程度の複数の流路がフィルム型触媒によって形成された。ラウリルアルコール (花王 (株) 製カルコール 20)  $600\text{ g}$  を緩衝槽 2 に仕込み、水素ガスを標準状態体積換算で  $0.3\text{ L/min}$  の流量で供給しながら、緩衝槽 2 と反応塔 1 との間での液循環を流量  $2\text{ L/min}$  で行った。反応塔 1 内部の温度を  $210^{\circ}\text{C}$  に 3 時間保ってフィルム型触媒を還元した後、ジメチルアミンの供給によって  $210^{\circ}\text{C}$  にて反応を開始した。ジメチルアミン供給量は反応の進行に合わせて調整し、反応時間平均で  $0.8\text{ g/min}$  であった。反応開始から 5 時間後にジメチルアミンの供給を停止し、緩衝槽 2 及び反応塔 1 内部の液全量を抜き出した。ガスクロマトグラフにて分析を行い、面積百分率法にて定量した結果、未反応のラウリルアルコールは 1%、生成した N-ドデシル-N, N-ジメチルアミンは 95%、副生 3 級アミンである N, N-ジドデシル-N-メチルアミンは 4% であった。N, N, N-トリドデシルアミンは検出されなかった。

## 【0032】

## 比較例 1

図 1 に示す循環固定床型反応装置を用いて、比較製造例 1 で得たペレット型触媒により、ラウリルアルコールとジメチルアミンとを原料として N-ドデシル-N, N-ジメチルアミンを製造した。

## 【0033】

上記ペレット型触媒  $250\text{ g}$  を、反応塔 1 の内部に充填した。触媒の充填された部分の体積は  $170\text{ mL}$  であった。実施例 1 と同様の操作によりペレット型触媒を還元した後、ジメチルアミンの供給によって反応を開始した。ジメチルアミン供給量は反応の進行に合わせて調整し、反応時間平均で  $0.8\text{ g/min}$  であった。反応開始から 5 時間後にジメチルアミンの供給を停止し、緩衝槽 2 及び反応塔 1 内部の液全量を抜き出した。実施例 1 と同様にガスクロマトグラフにより分析した結果、未反応のラウリルアルコールは 30%、生成した N-ドデシル-N, N-ジメチルアミンは 60%、副生 3 級アミンである N, N-ジドデシル-N-メチルアミンが 5%、その他 5% であった。すなわち、実施例 1 に比べて未反応率が高く、同時に副生物が多くて収率の低い結果であった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0034】

【図 1】 実施例 1 及び比較例 1 において用いた循環固定床型反応装置の略示図である。

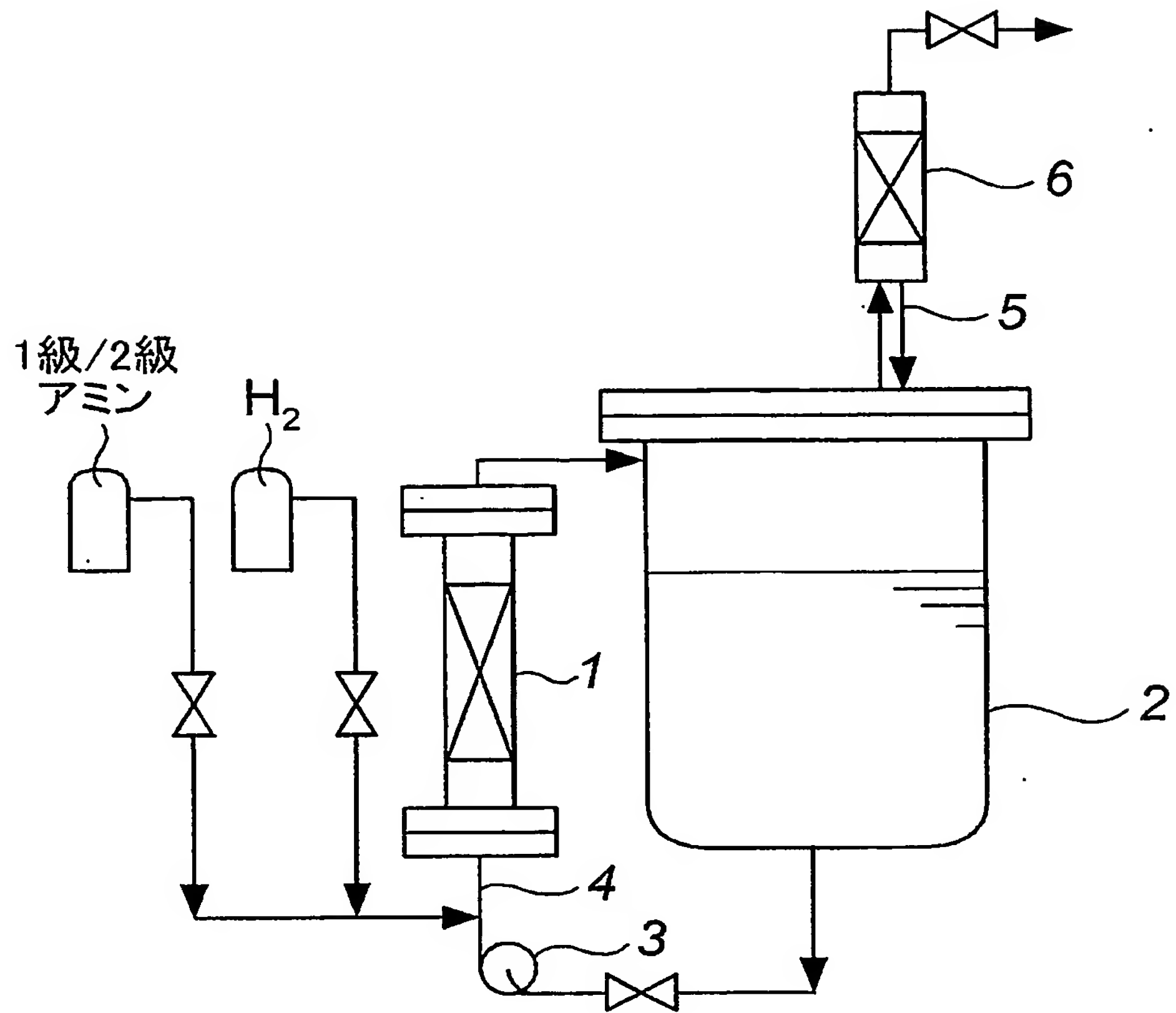
## 【符号の説明】

## 【0035】

- 1 反応塔
- 2 緩衝槽
- 3 ポンプ

- 4 導管
- 5 導管
- 6 凝縮器

【書類名】 図面  
【図 1】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として、対応する 3 級アミンを簡易なプロセスにより高収率で製造する方法、及びそれに用いる触媒の提供。

**【解決手段】** アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを原料として 3 級アミンを製造する際に用いられる、3 級アミン製造用フィルム型触媒、並びにこのフィルム型触媒の存在下、アルコールと 1 級もしくは 2 級アミンとを反応させる、3 級アミンの製造方法。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 9 7 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社